

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02446826

COMPOSITION FOR SURFACE TREATMENT

PUB. NO.: 63-063726 [JP 63063726 A]  
PUBLISHED: March 22, 1988 (19880322)  
INVENTOR(s): SATAKE TAKESHI  
YONEDA TADAHIRO  
APPLICANT(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD [000462] (A Japanese  
Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 61-207802 [JP 86207802]  
FILED: September 05, 1986 (19860905)  
INTL CLASS: [4] C08J-007/04; C09D-007/12; C09K-003/16; B01J-013/00;  
C04B-041/81; C09D-005/24  
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);  
13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 13.3  
(INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.9 (INORGANIC  
CHEMISTRY -- Other); 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY -- Coating  
Material Adhesives)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 519, Vol. 12, No. 297, Pg. 16, August  
12, 1988 (19880812)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the titled composition which is excellent in long-term stability and can give a film excellent in adhesion, transparency and antistatic property, by mixing a specified metal oxide sol with an organic polymer dissolved or dispersed in water and/or a water-soluble organic solvent.

CONSTITUTION: Particles (a) of a condensate of a (hydro)oxide of a metal selected from among Ti, Zr, Ce, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Sn, Mn, Ni, Co and Fe are dispersed in the presence of 0.05-2.0mol, per mol of the metal (b) of component (a), of a chelating agent which is preferably a  $\beta$ -dicarbonyl compound in a medium (c) which is water and/or a water-soluble organic solvent to obtain a metal oxide sol (A) of a mean particle diameter  $\leq 0.01\mu\text{m}$ . Separately, an organic polymer (d) is dissolved or dispersed in component (c) to obtain a solution or dispersion (B) of component (d). Component A is mixed with component B in a mixing ratio of 5-95/95-5 (in terms of the solid matter) and a pigment, an ultraviolet absorber, an anticorrosive agent etc., are optionally added to component (B).

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-63726

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)3月22日
C 08 J 7/04		D-7446-4F	
C 09 D 7/12	P S K	6845-4J	
C 09 K 3/16	1 0 2	A-6683-4H	
		B-6683-4H	
// B 01 J 13/00		8317-4G	
C 04 B 41/81		Z-7412-4G	
C 09 D 5/24	P Q W	6845-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 表面処理用組成物

⑯ 特 願 昭61-207802

⑰ 出 願 昭61(1986)9月5日

⑱ 発 明 者 佐 竹 剛 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 米 田 忠 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉑ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

1. 発明の名称

表面処理用組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記成分(A)および(B)を含んでなることを特徴とする液の経時安定性ならびに被膜の密着性、透明性および帯電防止性に優れた表面処理用組成物。

(A): Ti, Zr, Ce, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Sn, Mn, Ni, Co, および Fe よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物及び/又は水酸化物の縮合体粒子を、キレート化剤を用いて水及び/又は水溶性有機溶剤からなる媒体に分散せしめてなる平均粒子径が0.01  $\mu$ m 以下の金属酸化物系ゾル

(B): 水及び/又は水溶性有機溶媒からなる媒体に溶解又は分散化した有機系ポリマー

2. キレート化剤が $\beta$ -ジカルボニル化合物である特許請求の範囲第1項記載の表面処理用組成

物。

3. キレート化剤のモル数が粒子を構成する金属原子のモル数の0.05~2.0倍の範囲である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の表面処理用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な表面処理用組成物に関する。さらに詳しくは各種基材、例えばプラスチックの表面に処理することにより帯電防止性、防滴性、耐薬品性、耐候性等を改善したり、セラミックや金属等の無機材料の表面改質に利用できる表面処理用組成物に関する。

(従来の技術)

近年、大量に使用されているプラスチックはそのまま使用されることもあるが、多くの場合使用目的に応じて何らかの表面改質が施されており、その表面処理の方法もこれ迄種々提案されている。例えば、特開昭60-219266号公報および特開昭60-243166号公報では、導

## 特開昭63-63726 (2)

電性酸化物の粉末を有機系ポリマーの溶液や分散液中に分散した透明プラスチック用帯電防止塗料が提案されている。しかしながら、これら提案の帯電防止塗料に用いられている導電性酸化物の粉末は $0.1\mu\text{m}$ 程度の粒子径である為に、帯電防止性はある程度期待できるものの、液中の粉末の分散安定性が悪く、しかも該塗料から得られる被膜の密着性や透明性は不十分なものである。又、特開昭60-221702号公報では、平均粒子径が $1\sim 300\text{nm}$ のAl, Ti, Zr, Sn, Sbから選ばれる1種以上の金属酸化物を含有する透明被覆層を有する成形体が提案されている。しかし、従来公知の金属酸化物微粒子の上記粒径範囲のうち $0.01\mu\text{m}$ ( $10\text{nm}$ )以下という微小粒径のものは、有機系ポリマーとの複合体とする際に微粒子がゲル化、凝集をおこす等、複合体中の分散安定性が悪く、そのまゝでは実用に耐えられないという問題がある。さらに特公昭61-10507号公報において被覆組成物の一構成要素としてZn, Co, Fe, Cr等の金属を中心原子とするアセチルアセ

の領域において著しく向上する事を見出した。更に $0.01\mu\text{m}$ 以下の領域において金属酸化物及び／又は水酸化物の粒子の水及び／又は水溶性有機溶剤からなる媒体への分散安定性がキレート化剤を介存せしめることにより飛躍的に改善することを見出した。

本発明は、種々の金属酸化物系ゾルの無機質材料としての特長である、不燃性、耐溶剤性、耐摩耗性、帯電防止性、資源の潤沢さ等を生かし、無機質塗膜の欠点であるもろさを有機ポリマーと複合化することにより補完した有機-無機複合体塗料の研究を行なっていく中で見出されたものである。

すなわち本発明は、

下記成分(A)および(B)を含んでなることを特徴とする液の経時安定性ならびに被膜の密着性、透明性および帯電防止性に優れた表面処理用組成物に関するものである。

(A): Ti, Zr, Ce, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Sn, Mn, Ni, CoおよびFeよりなる群から

トン金属塩化合物が、又特開昭60-202157号公報において、やはりコーティング用組成物の一構成要素として、アルミニウムキレート化合物が提案されているが、これらは金属キレートを被膜の硬化剤として使用しており本発明の趣旨とは異なるものである。

(発明が解決しようとする問題点)

したがって、本発明は透明なプラスチック基板又はガラス基板に塗布することにより、透明性をそこなわず、しかも密着性、帯電防止性にすぐれた被膜を基板表面上に作成するのに好適で、その上経時安定性にすぐれた表面処理用組成物を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはこの様な現状を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、金属酸化物と有機系ポリマーとからなる複合体において、プラスチックの表面に対する密着性、被膜の透明性、帯電防止性等の特性は金属の酸化物及び／又は水酸化物の粒子の粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以下という極めて微小粒子径

選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物及び／又は水酸化物の縮合体粒子をキレート化剤を用いて水及び／又は水溶性有機溶剤からなる媒体に分散せしめてなる平均粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物系ゾル

(B): 水及び／又は水溶性有機溶媒に溶解又は分散化した有機系ポリマー

(作用)

本発明で用いられる金属酸化物系ゾルのキレート化剤としては、カテコール、ピロガロールなどのオキシフェノール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール類、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ丙烯酸などのオキシ酸およびそれらのメチル、エチル、ヒドロキシエチルなどのエステル類、グリコールアルデヒドなどオキシアルデヒド類、グリシン、アラニンなどのアミノ酸類、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ステアロイルアセトン、ステアロイル・ベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン

## 特開昭63-63726 (3)

などの $\beta$ -ジクトン類、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸などの $\beta$ -ケート酸およびそれらのメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチルなどのエステル類が掲げられるが、好ましくは $\beta$ -ジクトン類または $\beta$ -ケート酸およびそのエステル類の如き $\beta$ -ジカルボニル化合物が用いられる。

一方、金属酸化物系ゾルを構成する粒子中の金属成分としてはチタニウム、ジルコニウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、アルミニウム、ガリウム、インジウム、錫、マンガン、ニッケル、コバルトおよび鉄群より選ばれた少なくとも一種の金属を主成分とするものである。キレート化剤分子の添加量は粒子中の金属原子に対し、好ましくはモル数で0.05~2.0倍の範囲とすれば良い。0.05倍に満たない場合その効果が小さく、2.0倍を越えて添加しても疊的效果は小さく経済的ではない。

本発明に適用しうる金属酸化物系ゾルの製法は特に制限されるものではなく、いかなる公知の方

法等が好適に使用できる。

上述した金属酸化物系ゾルの製法において上記したキレート化剤の添加時期および添加方法については何ら制限されるものではなく、上述したように微粒子形成前、途中、後または分別添加時等いずれでも良く、最終的に微粒子とキレート化剤を共存させることにより微粒子の凝集防止効果が発揮される。

本発明がとくに好ましいキレート化剤とする $\beta$ -ジカルボニル化合物の金属酸化物系ゾル安定化機構は十分解明されている訳ではないが、酸化物または水酸化物微粒子の表面に局在している表面電荷がプラスの部<sup>に</sup>に $\beta$ -ジカルボニル化合物が配位結合することにより粒子表面が非親水化し粒子どうしの衝突によって起こる凝集を防止するのではないかと考えられる。ここでいう凝集とは粒子〔本発明においては(金属元素-酸素)結合が鎖状に連なった線状無機高分子とよばれるものおよび三次元状に結合した不定形状物およびそれらの混合物を粒子と称する〕間の脱水縮合による粒

子成長および粒子間の水素結合によるゼリー化現象をいう。

法も用いることができる。例えば金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの無機塩、酢酸、酢酸などの有機酸塩を水中でアルカリ加水分解、熱加水分解、イオン交換などの方法で金属酸化物または金属水酸化物縮合体の微粒子とする方法あるいはまた金属アルコールシドなどの有機金属化合物またはそのアルコール溶液を水中に添加して完全にアルコールシドを加水分解して水酸化物縮合体としたり、金属酸粒子を加水分解して水酸化物ゾルとする方法もとりうる。又、他の具体例としては金属塩類のアルカリ加水分解、熱加水分解又はイオン交換の際に分散媒として含酸素有機化合物の1種または2種以上を用いるか又はそれらの水との混合溶液を用いることによっても安定な金属酸化物系ゾルを製造することができる。

該含酸素有機化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸メチル等のエステル

子成長および粒子間の水素結合によるゼリー化現象をいう。

上述したような特定の方法で安定化された金属酸化物系ゾルを用いることにより、初めて有機系ポリマーと複合化した際にも経時安定性にすぐれた表面処理用組成物が得られたのである。

本発明において有機系ポリマーは水及び/又は水溶性有機溶剤からなる媒体の溶液若しくは分散液の形態のものであれば特に制限なく用いられるが、前記金属酸化物系ゾルと複合化し易く、よって被膜の耐久性が向上する事から該金属酸化物系ゾルと相互作用しうる官能基を分子中に有するものが好ましい。この様な官能基としては、例えば水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル基、アルデヒド基、メチロール基、シラノール基、ハロゲン基、ウレタン基、メルカプト基、重合性不飽和基、アミノ基、アミド基、アリアル基等を挙げる事ができ、該官能基の1種又は2種以上を分子中に有する有機系ポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、エポキシ

## 特開昭63-63726 (4)

樹脂、ケイ素樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂等を挙げる事ができる。これら有機系ポリマーの組成や製造方法については何ら制限されるものではなく、従来から公知の手順に従って製造することができる。例えば、アクリル系樹脂や酢酸ビニル樹脂等は溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の方法で製造でき、ポリエステル樹脂やケイ素樹脂は縮重合反応によって製造できる。

有機系ポリマーの使用にあたっては、水及び／又は水溶性有機溶剤からなる媒体の溶液若しくは分散液とする必要があるが、この際用いられる水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸メチル等のエステル類、

本発明の表面処理用組成物において、金属酸化物系ゾルと有機系ポリマーの配合比率は特に制限されるものではないが、被膜の密着性や帯電防止性と可撓性とを最適な状態に保持するために、好ましくは固形分換算で5/95～95/5の範囲であり、より好ましくは10/90～90/10の範囲とすることができる。

また、本発明の表面処理用組成物は本発明の目的に逸脱しない範囲で公知の添加剤、例えば顔料、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、防錆剤、架橋剤、分散剤、消泡剤等を適宜含んでも良い。

本発明の表面処理用組成物を適用しうるプラスチックは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ナイロン、ペークライト、エポキシ樹脂不飽和および飽和ポリエステル樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等の従来公知の樹脂である。その中でも特に高分子鎖中に酸素や窒素原子を含む樹脂が該金属酸化物系ゾルが保有する水酸基と特に親和性が大

エタノールアミン、ピリジン等のアミン類、メルカプタン類等を挙げる事ができ、これらの1種又は2種以上を用いることができるが、本発明においては特にアルコール類およびケトン類を用いることが好ましい。

本発明の表面処理用組成物は、前記の金属酸化物系ゾルおよび有機系ポリマーを含んでなるものであり、これらを単に機械的に混合するだけでも得られるが、有機系ポリマーを予め水及び／又は水溶性有機溶剤からなる媒体の溶液若しくは分散液としておくことが混合時の作業性の面から好ましい。従って有機系ポリマーとしてアクリル系樹脂や酢酸ビニル系樹脂等を用いる場合は、重合反応生成物をそのまま有機系ポリマーの溶液若しくは分散液として用いることができる事から、これらポリマーを溶液重合や乳化重合によって得るのが、本発明における好ましい態様である。こうして得られた本発明の表面処理用組成物は、更に液の経時安定性や得られる被膜の物性の向上のために、媒体の沸点以下の温度で加熱処理しても良い。

きく好ましい結果を与える。プラスチックの形状は板状、フィルム状、繊維状、粒状もしくは成形体などいかなる形状でも良い。

本発明の表面処理用組成物を使用するに際しては、例えばスプレー、ディッピング、ロールコーター、ナイフコーター、ハケ塗り等従来から公知のいかなる塗装方法も採用できる。乾燥は常温乾燥、加熱乾燥、活性エネルギー線乾燥等によって行えばよい。

本発明の表面処理用組成物をプラスチック等に塗装した場合、密着性良く透明性や帯電防止性に優れた被膜を形成する理由は明らかではないがおおよそ以下の様に考えられる。即ち、金属酸化物系ゾルの粒子表面がキレート化剤の効果により部分的に親油化される結果、該金属酸化物系ゾルが界面活性剂的に作用して該ゾル液の表面張力を下げ、そのため有機系ポリマーとのなじみやプラスチック基板とのぬれ性が向上すると共に、かつ該ゾルの粒子が0.01  $\mu\text{m}$ 以下と微細な状態のまま安定化されることにより該ゾルの粒子表面の活性

## 特開昭63-63726 (5)

水酸基と有機系ポリマー及びプラスチック基板等との水素結合等に基づく結合力がもたらす複合効果により密着性が発現される。また、帯電防止性は該ゾルの粒子が、塗膜の表面に局在化することにより発現する。そして、この帯電防止性は表面水酸基に基づくプロトン導電性により発現するものであるが、界面活性剤等とは異なり、該ゾルの粒子が有機系ポリマーのマトリックスと強固結合されている為、その帯電防止性は半永久的に継続するものである。ただし、これら理由によって本発明は何ら制限されるものではない。

更に、本発明の表面処理用組成物は、金属酸化物系ゾルと有機系ポリマーとを含んでなる為、プラスチック等の有機材料の表面処理だけでなく、金属、ガラス、セラミックス、コンクリート、アスベスト等の無機材料や紙、木材等の材料の表面処理にも好適に使用する事ができる。

(実施例)

以下、実施例に本発明の実施態様を示すが、これら例は本発明を具体的に説明するためのもので

9に水、メタノール(1:1重量比)混合溶媒44.7gとアセチルアセトン35.4gを加え均一溶液とした。この溶液にイオン交換基をあらかじめOH型に転化させた陰イオン交換樹脂(IRA-68)を湿潤樹脂で900g加え25℃で45分間接触させたあと上記のイオン交換樹脂を分別し、金属としてTiを用いた金属酸化物系ゾル(A-2)を製造した。このゾル(A-2)の組成はチタニアが $\text{TiO}_2$ で換算して7.3重量%、塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )が0.04重量%で、アセチルアセトン(モル数)/Ti(原子数)=0.6であった。該ゾル(A-2)の粒子径はダイナミック光散乱光度計で観測すると平均粒径が30Åであった。

上記手順に従い製造した金属酸化物系ゾル(A-1)と表-1に示した有機系ポリマーの分散液(B-1)及び(B-2)とを重量比で4対1の割合で混合し、表面処理用組成物(1-1)および(1-2)を得た。これを、2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETという。)、アクリル板(以下PMMAという。)、ポリカーボネート

あって、本発明の範囲を制限するものではない。

## 実施例 1

金属酸化物系ゾル(A-1)の製造:

四塩化チタン水溶液(Ti含量16.8重量%)16.8gに純水44.7mlとアセチルアセトン12.3gを加え均一溶液とした。この溶液にイオン交換基をあらかじめOH型に転化させた陰イオン交換樹脂(アンバーライト®IRA-68ロームアンドハース製)を湿潤樹脂で600g加え25℃で35分間接触させたあと上記のイオン交換樹脂を分別し、金属としてTiを用いた金属酸化物系ゾル(A-1)を製造した。このゾル(A-1)の組成は、チタニアが $\text{TiO}_2$ で換算して7.5重量%、塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )が0.65重量%でアセチルアセトン(モル数)/Ti(原子数)=0.2であった。該ゾル(A-1)の粒子径はダイナミック光散乱光度計(DLS-700ユニオン技研製)で観測すると平均粒径が40Åであった。

金属酸化物系ゾル(A-2)の製造:

四塩化チタン水溶液(Ti含量16.8重量%)16.8

板(以下PCという。)および透明硬質塩ビ板(以下PVCという。)等の各種プラスチックの基板上に熱乾燥処理後の被膜の膜厚が約1μmになるようにパーコーターで塗布した。120℃で3分間熱処理後の被膜の表面固有抵抗値、透明性、基板との密着性等の特性を以下に示す方法で測定した。その結果を表-2に示す。なお表面処理用組成物(1-1)および(1-2)は、4ヶ月経過しても液の状態に全く変化はみられず、又、4ヶ月経過した後の組成物から得られた被膜の特性も変わらなかった。

・表面固有抵抗-YHP-4329A high resistance meter 16008A resistivity cell(横河ヒューレットパッカード社製)を用い25℃、相対湿度55%で測定した。

・透明性-塗布膜の透明性を目視で4段階に分けて評価した。

- ◎…基板とほぼ同じ透明性
- …透明だがやや曇りがある。
- △…少し透明性おとる。
- ×…膜が全く白濁

特開昭63-63726 (6)

・密着性 - JIS-K5400, 6.15 により規定された方法に準じてごばん目を作成し、その表面に粘着セロハンテープをはりつけて、それを急激にはがした時の塗膜の残存率で評価した。

第 1

有機系ポリマ ーの分散液	モノマー組成					固形分 濃度	乳 化 剤
	EHA	MMA	BA	GMA	AA		
B-1	37.5	61.3	—	—	1.2	40.0	アニオン系
B-2	—	28.9	57.8	13.3	—	40.0	カチオン系

(注) 上記表-1の有機系ポリマーの分散液(B-1)および(B-2)

は、表中に示した組成のモノマー混合物を公知手順に従って

乳化重合して得たものである。

ただし、上記略号EHA, MMA, BA, GMA, AAはそれぞれ、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アクリル酸を示す。

表 - 2

実施例	表面処 理用組 成物	プラスチッ クの基板	有機系ポ リマーの 分散液	表面固有 抵抗 (Ω)	透明性	密着性
1	(1-1)	PET	B-1	$7.0 \times 10^9$	◎	100/100
	(1-2)		B-2	$4.5 \times 10^9$	◎	100/100
	(1-1)	PMMA	B-1	$9.0 \times 10^9$	◎	100/100
	(1-2)		B-2	$3.0 \times 10^9$	◎	100/100
	(1-1)	PC	B-1	$9.5 \times 10^9$	◎	100/100
	(1-2)		B-2	$2.9 \times 10^{10}$	◎	100/100
	(1-1)	PVC	B-1	$6.0 \times 10^9$	◎	100/100
	(1-2)		B-2	$5.0 \times 10^9$	◎	100/100

## 実施例 2

実施例1で製造した金属酸化物系ゾル(A-2)と表-1に示した有機系ポリマーの分散液(B-2)を重量比で4対1の割合で混合し表面処理用組成物(2)を得た。これをPETフィルムの基板上に実施例1と同様な方法で塗布して得た被膜の特性を測定した。その結果を表-3に示す。なおこの表面処理用組成物(2)は、6ヶ月経過後も液の状態に全く変化はみられず、又、この組成物(2)から得られた被膜の特性も変わらなかった。

## 実施例 3~15

実施例1の金属酸化物系ゾル(A-2)と同様な方法で、表-3に示した金属を用いて各種金属酸化物系ゾルを製造し、実施例2と同じ方法に従って表面処理用組成物(3)〜(5)を得た。これを実施例1と同様な方法でPETフィルムの基板上に塗布して得た被膜の特性を測定した。その結果を表-3に示す。なお、これらの表面処理用組成物(3)〜(5)はいずれも3ヶ月経過後も液の状態に全く変化はみられず、又、これら組成物(3)〜(5)から得られ

特開昭63-63726 (7)

た被膜の特性もかわらなかった。

表 - 3

実施例	表面処理用組成物	金属酸化物系ゾルの製造に用いた金属	表面固有抵抗 ( $\Omega$ )	透明性	密着性
2	(2)	Ti	$4.0 \times 10^{10}$	◎	100/100
3	(3)	Zr	$6.4 \times 10^{10}$	◎	100/100
4	(4)	Ce	$9.5 \times 10^{11}$	○	90/100
5	(5)	V	$6.0 \times 10^{11}$	○	90/100
6	(6)	Nb	$7.7 \times 10^{10}$	◎	100/100
7	(7)	Ta	$3.0 \times 10^{11}$	◎	100/100
8	(8)	Al	$5.7 \times 10^{10}$	◎	100/100
9	(9)	Ga	$3.5 \times 10^{11}$	○	90/100
10	(10)	In	$7.5 \times 10^{11}$	○	85/100
11	(11)	Mo	$5.0 \times 10^{11}$	○	90/100
12	(12)	Ni	$8.3 \times 10^{11}$	○	85/100
13	(13)	Co	$2.7 \times 10^{11}$	○	90/100
14	(14)	Fe	$9.5 \times 10^{11}$	○	85/100
15	(15)	Sb	$8.0 \times 10^{11}$	○	90/100

## 比較例 1 ~ 3

有機系ポリマー (B-1), (B-2) および (B-3) を、それぞれ金属酸化物系ゾルを加えずにそのまま固形分濃度 14 重量% に希釈して比較組成物 (1) ~ (3) を得た。これらを PET フィルムの基板上に、熱乾燥後の塗膜の膜厚が約 1  $\mu\text{m}$  になるようにバーコーターで塗布し、120℃ で熱処理して得た被膜の特性を測定した。その結果を表 - 5 に示す。

表 - 5

比較例	比較組成物	有機ポリマー	表面固有抵抗 ( $\Omega$ )	透明性	密着性
1	(1)	B-1	$10^{17}$ 以上	◎	0/100
2	(2)	B-2	$3.9 \times 10^{14}$	◎	10/100
3	(3)	ARL-5	$1.5 \times 10^{16}$	◎	50/100

## 実施例 16 ~ 17

実施例 2 ~ 3 において用いた有機系ポリマー (B-2) のかわりに水分散型ポリマーであるエポキシ変成アクリル樹脂 (ARL-5<sup>®</sup>、日本触媒化学工業製) を有機系ポリマー (B-3) として用い、表面処理用組成物 (10) ~ (15) を得た。これらを実施例 1 と同様な方法で PET フィルムの基板上に塗布して得た被膜の特性を測定した。その結果を表 - 4 に示す。なお、これらの表面処理用組成物 (10) ~ (15) は、いずれも 3 ヶ月経過後も液の状態に全く変化はみられず、又これら組成物 (10) ~ (15) から得られた被膜の特性も変わらなかった。

表 - 4

実施例	表面処理用組成物	金属酸化物系ゾル	表面固有抵抗 ( $\Omega$ )	透明性	密着性
16	(16)	Ti	$3.8 \times 10^{10}$	◎	100/100
17	(17)	Zr	$1.0 \times 10^{11}$	◎	100/100

## 比較例 4

平均粒子径が 0.01 ~ 0.02  $\mu\text{m}$  のシリカゾル (スノーテックス N; 日産化学製) を本発明における金属酸化物系ゾルのかわりに用い、これと表 - 1 に示した有機ポリマーの分散液 (B-1) を重量比で 4 対 3 の割合で混合後、水で全固形分濃度 14 重量% に希釈して比較用組成物 (4) を得た。これを実施例 1 と同様な方法で PET フィルムの基板上に塗布して得た被膜の特性を測定した。結果を表 - 6 に示す。なおこの比較用組成物 (4) は 1 週間で増粘し、3 週間後には完全にゼリー化した。

## 比較例 5

平均粒子径が 0.01 ~ 0.1  $\mu\text{m}$  の羽毛状のアルミナゾル (アルミナゾル 200、日産化学製) を本発明における金属酸化物系ゾルのかわりに用い、これと表 - 1 に示した有機ポリマーの分散液 (B-1) を重量比で 8 対 3 の割合で混合後、水で全固形分濃度 14 重量% に希釈して比較用組成物 (5) を得た。これを実施例 1 と同様な方法で PET フィルムの基板上に塗布して得た被膜の特性を測定した。結果



## 特開昭63-63726 (8)

を表-6に示す。なおこの比較用組成物(5)は2日後に完全にゼリー化した。

表 - 6

比較例	比較用組成物	用いたゾル	表面固有抵抗( $\Omega$ )	透明性	密着性
4	(4)	スノーテックスN	$5.6 \times 10^{13}$	△	30/100
5	(5)	アルミナゾル 200	$2.8 \times 10^{11}$	△	5/100

## (発明の効果)

以上の実施例からも明らかな様に、特定の金属酸化物系ゾルおよび有機系ポリマーを含んでなる本発明の表面処理用組成物から得られる被膜は、該ゾルを含まない有機系ポリマーだけによって形成された被膜に比して、プラスチックへの密着性が良く、しかも帯電防止効果において顕著な効果を発揮する。更に、該表面処理用組成物<sup>物</sup>に含まれる金属酸化物系ゾルが特定粒子径の金属の酸化物及び/又は水酸化物の縮合体粒子をキレート化

剤で安定化されてなる為に、液の経時安定性がすこぶる良く、又得られる被膜も透明性に優れたものである。

従って、本発明の表面処理用組成物は、各種プラスチックの繊維、板、成形物等に適用する事により、これら材料の表面を保護すると共に帯電防止性や耐候性等の向上に寄与するものである。

更に、本発明の表面処理用組成物から得られる被膜は、有機系ポリマーだけによって形成された被膜に比して、金属、ガラス、セラミック、アスベスト等の無機材料に対する密着性にも優れているため、これら材料の表面改質の用途にも好適に使用できるものである。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 剛 男



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**